

## MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)

**1. DE3244499A1 19830616 MITTEL MIT EINEM C14-C46-OLEFIN-FORMTRENNMITTEL**

**Assignee/Applicant:** GEN ELECTRIC

**Inventor(s) :** LEE GARLAND GARRETT

**Priority (No,Kind,Date) :** US32794681 A 19811207 I

**Application(No,Kind,Date):** DE3244499 A 19821202

**IPC:** C 08K 5/01 A

**Language of Document:** NotAvailable

**Legal Status:**

Date	+/-	Code	Description
19900125	(+)	8110	REQUEST FOR EXAMINATION PARAGRAPH 44
19900510	(-)	8130	WITHDRAWAL

---

⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 32 44 499 A 1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**C08 K 5/01**  
C 10 M 7/12  
C 08 L 69/00

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 32 44 499.0  
2. 12. 82  
16. 6. 83

㉔ Unionspriorität: ㉔ ㉔ ㉔  
07.12.81 US 327948

㉔ Anmelder:  
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

㉔ Vertreter:  
Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000  
Frankfurt

㉔ Erfinder:  
Lee, Garland Garrett, 47620 Mt. Vernon, Ind., US

**Eigentum**

⑤④ **Mittel mit einem C14-C48-Olefin-Formtrennmittel**

Ein Mittel, ein thermoplastisches Harz und eine formtrennend wirksame Menge eines Olefins umfassend. (32 44 499)

**ORIGINAL INSPECTED**

**DE 32 44 499 A 1**

**DE 32 44 499 A 1**

3244499

9016-8CL-6089

Patentansprüche

1. Mittel mit einem thermoplastischen Harz und einer Formen trennend wirksamen Menge eines Olefins mit etwa 14 bis etwa 46 Kohlenstoffatomen einschließlich.

2. Mittel nach Anspruch 1, dessen thermoplastisches Harz ein aromatisches Polycarbonat ist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dessen Olefin etwa 16 bis etwa 30 Kohlenstoffatome einschließlich hat.

4. Mittel nach Anspruch 2, dessen Olefin ein  $\alpha$ -Olefin ist.

5. Mittel nach Anspruch 4, dessen Olefin ein n-Olefin ist.

6. Mittel nach Anspruch 2, dessen Olefin ein verzweigtes Olefin ist.

7. Mittel nach Anspruch 6, dessen Olefin nicht mehr als etwa 10 % Verzweigung aufweist.

8. Mittel nach Anspruch 5, dessen Olefin 14, 16, 18 oder 20 Kohlenstoffatome aufweist.

9. Mittel nach Anspruch 2, dessen Olefin zu etwa 0,01 bis etwa 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des aromatischen Polycarbonats, vorliegt.

10. Mittel nach Anspruch 9, dessen Olefin zu etwa 0,1 bis etwa 0,4 Gew.-% vorliegt.

11. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines UV-Stabilisators.

12. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines Flamm-verzögernden Mittels.

13. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines Hydrolyse-Stabilisators.

14. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines Tropf-hemmenden Mittels.

15. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines Wärmestabilisators.

16. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines Füllstoffs.

17. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines aktiven Füllstoffs.

18. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines Pigments.

19. Mittel nach Anspruch 2 mit einer wirksamen Menge eines die Schlagfestigkeit modifizierenden Mittels.

**Dr. Horst Schüler**  
**PATENTANWALT**  
**EUROPEAN PATENT ATTORNEY**

3.

6000 Frankfurt/Main 1  
Kaiserstrasse 41

3244499

Telefon : (0611) 235555  
Telex : 04-18759 mapat d  
Telegramm : mainpatent frankfurt  
Telekopierer : (0611) 25.16.15  
(CCITT Gruppe 2 und 3)  
Bankkonto : 225/0389 Deutsche Bank AG  
Postscheckkonto : 282420-602 Frankfurt/M.

**GENERAL ELECTRIC COMPANY**  
**1 River Road**  
**Schenectady, N.Y./U.S.A.**

Ihr Zeichen/Your ref. :  
Unser Zeichen/Our ref.: 9016-8CL-6089  
Datum/Date : 1. Dezember 1982  
Pr/Dr.Sch/V1

Mittel mit einem C14-C46-Olefin-Formtrennmittel

Gebrauchsgegenstände aus verschiedenen thermoplastischen Harzen sind seit vielen Jahren mit Formen hergestellt worden. Spritzguß stellt eine bequeme Möglichkeit zur Herstellung verschiedener Gegenstände aus thermoplastischen Harzen, insbesondere Gegenstände von verhältnismäßig komplizierter Natur, dar. Um Gegenstände wirtschaftlich zu spritzen, sollte die Verweilzykluszeit für die Spritzgußform minimal gehalten werden. Diese kürzere Zykluszeit führt zu einer kürzeren Harzerhitzungsdauer mit folglich geringerer thermischer Schädigung des Harzes selbst und/oder geringerer thermisch geförderter Wechselwirkung zwischen dem Harz und verschiedenen in ihm vorhandenen Zusätzen. Um eine Trennung des Harzes von der Spritzgußform zu bewirken, sind verschiedene Formtrennmittel gefunden worden, die eine Trennung des Harzes bei niedrigerem Ausstoßdruck zuwege bringen. Solch ein Mittel sollte mit dem Harz chemisch kompatibel sein, wie durch die üblichen Eigenschaften des Harzes unter normalen Bedingungen und Wärmebehandlungen gemessen.

Unter den thermoplastischen Harzen, für die ein Formtrennmittel von Zeit zu Zeit nützlich ist, gehören zu den gegenüber chemischer Wechselwirkung am empfindlichsten die Polycarbonate. Die Carbonatbindung unterliegt leicht der Spaltung der Bindung, z.B.

der Hydrolyse durch die üblichen Quellen. Außerdem ist es wegen der hohen Temperatur, bei der das Strangpressen und das Spritzgießen erfolgen, auch wichtig, die Thermostabilität des Mittels aufrecht zu erhalten. Folglich sollte das Formtrennmittel selbst bei den normalen Verarbeitungsbedingungen stabil sein und auch nicht mit dem Harz unter diesen Bedingungen in Wechselwirkung treten. Eine neue Klasse von Formtrennmitteln für bestimmte thermoplastische Harze und Polycarbonat insbesondere ist gefunden worden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel, das ein thermoplastisches Harz und eine eine Spritzgußform trennend wirksame Menge eines Olefins mit etwa 14 bis etwa 46 Kohlenstoffatomen einschließlicly umfaßt.

Beispiele verschiedener thermoplastischer Harze, die im Rahmen der Erfindung liegen, umfassen aromatische Carbonatpolymere, Polyester, Polyarylate, Copolyestercarbonate, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyamide, Polysulfide, Polyacrylate, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinylhalogenide, Acrylnitril/Butadien/Styrol, Butadien/Styrole, Methacrylat/Butadien/Styrol und dergleichen und Mischungen der vorstehenden jeweils miteinander oder einem weiterem thermoplastischen Harz. Das bevorzugte thermoplastische Harz ist ein aromatisches Polycarbonat.

Aromatische Polycarbonate werden in herkömmlicher Weise durch Umsetzen eines zweiwertigen Phenols mit einer Carbonat-Vorstufe in einem Grenzflächen-Polymerisationsverfahren hergestellt. Typisch für einige der zweiwertigen Phenole, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung eingesetzt werden können, sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, d.h. Bisphenol-A, (2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan, 2,2-(3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxydiphenyl)propan, 2,2-(3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-dihydroxydiphenyl)propan, (3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxyphenyl)methan, Bis-4-hydroxyphenylsulfon und Bis-4-hydroxyphenylsulfid. Weitere zweiwertige Phenole des Bisphenol-Typs stehen auch zur Verfügung und sind in den US-PS'en 2 999 835, 3 028 365 und

3 334 154 offenbart. Bisphenol-A ist bevorzugt.

Es ist natürlich möglich, zwei oder mehrere verschiedene zweiwertige Phenole oder ein Copolymer eines zweiwertigen Phenols mit einem Glykol oder mit einem Polyester mit Hydroxyl- oder Säure-Endgruppe oder mit einer zweibasigen Säure für den Fall, daß ein Carbonat-Copolymer oder -Interpolymer statt eines Polymers zur Verwendung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen aromatischen Carbonat-Polymeren gewünscht wird, zu verwenden. Bei der praktischen Durchführung der Erfindung können auch Gemische irgend welcher der obigen Materialien zur Bildung des aromatischen Carbonat-Polymeren verwendet werden.

Die Carbonat-Vorstufe kann entweder ein Carbonylhalogenid, ein Carbonatester oder ein Halogenformiat sein. Die hier verwendbaren Carbonylhalogenide sind Carbonylbromid, Carbonylchlorid und deren Gemische. Typisch für die hier verwendbaren Carbonatester sind Diphenylcarbonat, Di-(halogenphenyl)carbonate, wie Di(chlorphenyl)-carbonat, Di-(bromphenyl)carbonat, Di(trichlorphenyl)carbonat, Di-(tribromphenyl)carbonat usw., Di-(alkylphenyl)carbonat, wie Di-(tolyl)carbonat usw., Di-(naphthyl)carbonat, Di-(chlornaphthyl)-carbonat, Phenyl-tolyl-carbonat, Chlorphenyl-chlornaphthyl-carbonat usw. oder Gemische hiervon. Die zur Verwendung hier geeigneten Halogenformiate umfassen Bis-halogenformiate zweiwertiger Phenole (Bis-chlorformiate von Hydrochinon), oder von Glykolen (Bis-halogenformiate von Ethylenglykol, Neopentylglykol, Polyethylenglykol usw.). Während andere Carbonat-Vorstufen dem Fachmann zur Verfügung stehen, wird Carbonylchlorid, auch als Phosgen bekannt, bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonat-Polymeren können unter Verwendung eines Molekulargewichtsreglers, eines Säureakzeptors und eines Katalysators hergestellt werden. Die Molekulargewichtsregler, die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, umfassen einwertige Phenole, wie Phenol, Chroman-1, p-tert.-Butylphenol, p-Bromphenol, primäre und sekundäre Amine usw. Vorzugsweise wird Phenol als Molekulargewichtsregler

eingesetzt.

Ein geeigneter Säureakzeptor kann entweder ein organischer oder ein anorganischer Säureakzeptor sein. Ein geeigneter organischer Säureakzeptor ist ein tertiäres Amin und umfaßt solche Materialien wie Pyridin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Tributylamin usw. Der anorganische Säureakzeptor kann entweder ein Hydroxid, ein Carbonat, ein Bicarbonat oder ein Phosphat von einem Alkali- oder Erdalkalimetall sein.

Die hier verwendbaren Katalysatoren können irgendwelche der geeigneten Katalysatoren sein, die die Polymerisation von Bisphenol-A mit Phosgen fördern. Geeignete Katalysatoren umfassen tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylanilin, quaternäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetraethylammoniumbromid, Cetyltriethylammoniumbromid, Tetra-n-heptylammoniumjodid, Tetra-n-propylammoniumbromid, Tetra-methylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetra-n-butylammoniumjodid, Benzyltrimethylammoniumchlorid und quaternäre Phosphoniumverbindungen, wie z.B. n-Butyltriphenylphosphoniumbromid und Methyltriphenylphosphoniumbromid.

Umfaßt werden auch verzweigte Polymere, worin eine polyfunktionelle aromatische Verbindung mit dem zweiwertigen Phenol und der Carbonat-Vorstufe zu einem thermoplastischen, statistisch verzweigten Polycarbonat-Polymer umgesetzt ist.

Diese polyfunktionellen aromatischen Verbindungen enthalten wenigstens drei funktionelle Gruppen, die Carboxyl, Carbonsäureanhydrid, Halogenformyl oder deren Gemische sind. Beispiele für diese polyfunktionellen aromatischen Verbindungen, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung eingesetzt werden können, umfassen Trimellitsäureanhydrid, Trimellitsäure, Trimellitylchlorid, 4-Chlorformylphthalsäureanhydrid, Pyromellitsäure, Pyromellitsäuredianhydrid, Mellitsäure, Mellitsäureanhydrid, Trimesinsäure, Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid



und dergleichen. Die bevorzugten polyfunktionellen aromatischen Verbindungen sind Trimellitsäureanhydrid oder Trimellitsäure oder deren Halogenformyllderivate.

Umfaßt werden auch Mischungen eines linearen Polymeren und eines verzweigten Polymeren.

Das Verfahren zur Herstellung der anderen thermoplastischen Harze als der aromatischen Polycarbonate ist ebenso gut bekannt, folglich sind keine einzelnen Arbeitsweisen zur Herstellung notwendig.

Die erfindungsgemäß brauchbaren Olefine sind Olefine mit 14 bis etwa 46 Kohlenstoffatomen einschließlich. Die Olefine können irgendwo im Molekül eine Unsättigung haben, sind aber vorzugsweise endständig, in  $\alpha$ -Stellung, ungesättigt. n-Olefine sind bevorzugt; doch kann geringe Verzweigung des Moleküls vorkommen. Im allgemeinen sollten nicht mehr als etwa 10 % der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in verzweigter Position vorliegen, d.h. z.B., für ein verzweigtes  $C_{40}$ -Olefin sollten nicht mehr als vier Kohlenstoffatome in einer Zweigkette gegenüber dem geraden Teil des Moleküls vorliegen. Die Kohlenstoffatome, die sich in der verzweigten Position befinden, müssen nicht nur in einer Verzweigung vorliegen, sondern können jeweils eine separate Methylverzweigung bilden. Die Unsättigung kann im verzweigten Teil des Moleküls vorhanden sein, liegt aber vorzugsweise im geradkettigen Teil.

Beispiele für die  $\alpha$ -Olefine sind Butadecen-1, Octadecen-1, Hexatricosenten-1 ( $C_{36}$ ), Tetraconten-1 ( $C_{40}$ ) und Tetratetraconten-1 ( $C_{44}$ ), 5-n-Propyltricosenten-1 ( $C_{33}$ ), 2,6-Dimethyleicosen-1 ( $C_{22}$ ) und 4-Methyl-12-ethyltetraconten-1 ( $C_{43}$ ). Beispiele für die internen Olefine sind Butadecen-3, Octacosen-7, Hexatricosenten-12, 4-Ethylenyleicosan ( $C_{22}$ ) und 2,10-Dimethyltetraconten-6.

Die Olefine sind im Handel von Gulf, Shell und der Ethyl Corp. erhältlich.

Eine wirksame Formtrennmenge des Olefins wird in dem thermoplastischen Mittel eingesetzt. Jede Menge an Olefin, die den zum Ausstoßen des Gegenstands aus der Spritzgußform und zur Erlangung eines unbeschädigten Gegenstands nötigen Druck im Vergleich zu dem Druck, der nötig ist, den Kontrollgegenstand aus thermoplastischer Masse auszustoßen, herabsetzt, ist eine wirksame Formtrennmenge. Im allgemeinen sind wirksame Mengen des Olefins etwa 0,01 bis etwa 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge an thermoplastischem Harz, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,4 Gew.-%. Das Olefin kann dem Harz in der normalen Weise zugesetzt werden, in der die anderen Zusätze zugesetzt werden, z.B. im trockenen oder flüssigen Zustand oder gemeinsam stranggepreßt oder in einem Lösungsmittel und mit dem Harz schmelzextrudiert.

Andere gewöhnlich in den thermoplastischen Harzen verwendete Zusätze können auch verwendet werden. Beispielsweise können im Hinblick auf aromatisches Polycarbonat Zusätze, die das Harz bekanntermaßen thermisch stabilisieren, wie ein Phosphit, verwendet werden. Hydrolysestabilisatoren, wie Epoxide, können auch verwendet werden, sowie Mittel, die flammhemmend, tropfverzögernd, die Duktilität verstärkend sind, Antioxidans, die Lösungsmittelbeständigkeit verstärkende Mittel, UV-Stabilisatoren und verschiedene inerte Füllstoffe. Aktive Füllstoffe und Pigmente können mit passivierenden Mitteln und Behandlungen verwendet werden. Die Schlagfestigkeit modifizierende Mittel können auch in dem Mittel zugegen sein. Beispiele für solche modifizierenden Mittel sind die Polyolefine und Acrylat-Copolymere, insbesondere die Kern-Schalen-Polymeren, wie Acryloid KM330 (Rohm und Haas), vgl. US-PS 4 096 202.

Spezielle Beispiele gemäß der Erfindung folgen, sie sollen das erfinderische Konzept veranschaulichen, nicht aber einengen. Alle Prozentsätze der Zusätze sind in Gew.-% des thermoplastischen Harzes.

Beispiel 1

In allen Beispielen ist das aromatische Polycarbonat Lexan 140, ein durch Umsetzen von Bisphenol-A und Phosgen hergestelltes Polymer. Das Formtrennmittel wurde trocken in das Polycarbonat in Mengen von 0,3 Gew.-%, sofern nicht anders angegeben, einge-  
arbeitet. In dem Mittel sind auch 0,03 Gew.-% eines Phosphit-Stabilisators vorhanden.

Beispiel 2

In einer Spritzgußmaschine mit einem maximalen Schußgewicht von 113 g (4 oz) wurden verschiedene Formtrennmittel getestet. Die verwendete Form war ein Kästchen von 7,62 x 7,62 cm (3" x 3") mit einer Wandhöhe von 3,8 cm (1,5"). Es hatte Auswurfzapfen an vier Ecken, wobei zwei der Zapfen an Längungsmesser-Meßwandlern zur Messung des Teile-Ausstoßdrucks befestigt waren. Die Form war mit sehr geringer Konizität gestaltet, so daß das Teil dazu neigen würde, am Kern zu kleben, sofern nicht ein Formtrennmittel verwendet würde. Um das Ausmaß der Schrumpfung am Kern zu variieren, konnte die Temperatur der stationären und der sich bewegenden Halbform variiert werden.

Nachfolgend sind die Auswurfzapfen-Druckwerte in kPa (psi) im arithmetischen Mittel plus/minus zwei Standard-Abweichungen für die verschiedenen möglichen getesteten Formtrennmittel angegeben.

Tabelle I

Formtrennmittel	Auswurfzapfendruck kPa (psi) $\bar{x} \pm 2$	
	Nr. 1	Nr. 2
PETS <sup>1</sup>	39472+1269 (5725+184)	40127+1420 (5820+206)
BUTADECEN-1	37507+1744 (5440+253)	12514+1255 (1815+182)
HEXADECEN-1	37232+834 (5400+121)	11480+862 (1665+125)

Tabelle I (Fortsetzung)

Formtrennmittel	Auswurfzapfendruck kPa (psi) $\bar{x} \pm 2$	
	Nr. 1	Nr. 2
OCTADECEN-1	34439+1820 (4995+264)	10480+958 (1520+139)
EICOSEN-1	33026+5281 (4790+766)	

- 1) Pentaerythrit-tetrastearat, ein als Kontrolle verwendetes kommerzielles Formtrennmittel.

Die Werte der obigen Tabelle sind signifikant. Polycarbonat mit PETS, einem kommerziell verwendeten Formtrennmittel-Ester, erfordert ein sehr hohes Maß an Druck, um die Trennung von der Form zu bewirken. Doch zeigen die getesteten Olefine alle erheblich reduzierte Auswurfzapfen-Drücke. Diese Mittel sind wirksame Formtrennmittel.

### Beispiel 3

Ähnlich wie in Beispiel 1 werden Proben mit Olefin mit innerer Unsättigung oder Verzweigung gemäß der Erfindung hergestellt. Unter den Versuchsbedingungen des Beispiels 2 werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

### Beispiel 4

Die Viskositätseigenschaften von olefinhaltigen Pellets wurden mit PETS enthaltenden Pellets verglichen. In den Pellets waren auch ein Phosphit-Stabilisator und ein Epoxid-Stabilisator vorhanden. Die Pellets wurden bei 260 °C (500 °F) extrudiert. Die Viskositätsmessungen erfolgten bei 300 °C (572 °F) und unter den Bedingungen von ASTM D1238.

Nachfolgend sind die Ergebnisse aufgeführt:

3244499

~~9~~  
11Tabelle II

Beispiel	Schmelzfluß, g/10 min Verweilzeit	
	6 min	15 min
Eicosen-1	9,82	10,10
Butadecen-1 und Hexadecen	9,97	9,94
PETS	9,82	10,20

Diese Ergebnisse zeigen, daß unter diesen Bedingungen praktisch kein thermisch induzierter Abbau der erfindungsgemäßen Mittel eintritt, im Vergleich zu dem PETS-Mittel. Alle Werte liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Wenn diese Pellets zu Farbchips von Standardgröße verarbeitet wurden, waren der Prozentsatz der Lichtdurchlässigkeit und der Prozentsatz der Trübung praktisch gleich oder besser für die erfindungsgemäßen Mittel, verglichen mit dem PETS-Mittel.